

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類7</b> <b>C08L 69/00, C08K 3/34, 5/52</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/46298</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年8月10日(10.08.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP00/00417  <b>(22) 国際出願日</b> 2000年1月27日(27.01.00)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平11/27530      1999年2月4日(04.02.99)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 片山昌広(KATAYAMA, Masahiro)[JP/JP] 〒592-8344 大阪府堺市浜寺南町2-140-1 浜寺アパート146号 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, ID, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title:    THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION</b>  <b>(54)発明の名称</b> 熱可塑性樹脂組成物  <b>(57) Abstract</b> A thermoplastic resin composition which gives a molding having high hydrolytic resistance. The composition comprises 100 parts by weight of a polycarbonate resin (a) optionally in combination with a styrene resin (b), 1 to 40 parts by weight of an organophosphorus compound (c), and 0.1 to 5 parts by weight of talc (e), and optionally further contains 0.05 to 5 parts by weight of a fluoroethylene polymer (d).		

(57)要約

本発明は、成形体の耐加水分解性の高い熱可塑性樹脂組成物を提供する。すなわち、(a) ポリカーボネート系樹脂、場合によっては(b) スチレン系樹脂を併せて100重量部、(c) 有機燐化合物1~40重量部と(e) タルク0.1~5重量部を含有し、さらに場合によっては(d) フルオロエチレン系重合体0.05~5重量部含有する熱可塑性組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

### 熱可塑性樹脂組成物

### 技術分野

本発明は、OA機器、通信機器、家電製品用ハウジング、シャーシ、その他の部品材料、自動車用部材の材料として有用な熱可塑性樹脂組成物に関する。

### 従来技術

従来、ポリカーボネート系樹脂とスチレン系樹脂とのポリマーブレンドが、自動車、OA機器、電子・電気分野等において広く利用されている。しかし、ポリカーボネート系樹脂は耐加水分解性が劣るため、前記ポリマーブレンドからなる各種製品を長期間高温多湿下で使用又は放置した場合、強度低下を引き起こすことが問題となっている。

また、OA機器や家電製品等には難燃性が要求されるため、ベース樹脂に各種の難燃剤が配合されている。この難燃剤として、従来は臭素又は塩素等のハロゲン系難燃剤が汎用されていたが、加工時や燃焼時に腐食性のガスが発生する問題があるため、これに替わる難燃剤として有機燐化合物に関する研究開発がなされている。しかし、有機燐化合物は可塑剤としても作用して熱変形温度を大きく低下させてしまうため、用途が制限されるという問題がある。

### 発明の開示

本発明は、ポリカーボネート系樹脂とスチレン系樹脂とのポリマーブレンドをベース樹脂とした組成物から得られる成形体の耐加水分解性を高めると共に、難燃性を低下させることなく有機燐化合物の配合量を減少させた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は、(a) ポリカーボネート樹脂 100 重量部、(c) 有機燐化合物 1～40 重量部と (e) タルク 0.1～5 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物である。好ましくは、前記 (a) に代えて (a) ポリカーボネート樹脂 30～95 重量% 及び (b) スチレン樹脂 5～70 重量% の混合物を使用しても良い。

本発明は、(a) ポリカーボネート樹脂 30～95 重量% 及び (b) スチレン樹脂 5～70 重量% の混合物 100 重量部、(c) 有機燐化合物 1～40 重量部と (e) タルク 0.1～5 重量部を含有し、さらに (d) フルオロエチレン重合体 0.05～5 重量部含有する組成物である。

さらに (f) 衝撃改良剤 0.1～20 重量部を含んで良い。

(f) 衝撃改良剤が下記の (f-1)～(f-4) から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

(f-1) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体又はその共重合体の水素添加物。

(f-2) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体のエポキシ化合物又はそのエポキシ化合物の水素添加物。

(f-3) 芳香族ビニル化合物と、その芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとの共重合体。

(f-4) ガラス転移点が  $-30^{\circ}\text{C}$  以下のゴム状重合体を幹ポリマーとし、それに芳香族ビニル化合物及びその芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとがグラフト重合したグラフト共重合体。

好ましい形態は、(f) 衝撃改良剤が (f-3) 及び (f-4) を含み、その芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーが (メタ) アクリル酸エステルモノマーであり、かつ、(f-3) がグラフト共重合体である。具体的には、

(f-3) は芳香族ビニル化合物と (メタ) アクリル酸エステルモノマーのグラフト共重合体であり、(メタ) アクリル酸エステルモノマーの含有量が原料

単量体基準で50重量%以下である。より詳しくは、(f-3)がメチルメタクリレートとスチレンの共重合体であり、(f-4)がメチルメタクリレート、スチレン及びブタジエンのグラフト共重合体である。

さらに本組成物は、(g)ポリフェニレンエーテル樹脂0.1～20重量部を含有しても良い。

本発明は、上記組成物の成形体であり、耐加水分解性が優れ、40℃、90%RHの雰囲気中に1000時間放置した後の(a)成分の数平均分子量の減少率が0～20%である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂、有機燐化合物及びタルクを含有成分とする3成分系の組成物と、(a)ポリカーボネート系樹脂、(b)スチレン系樹脂、(c)有機燐化合物、(d)フルオロエチレン系重合体及び(e)タルクを含有成分とする5成分系の組成物に分けられる。これらの組成物の含有成分は重複しているため、以下においては含有成分の多い5成分系の組成物を説明し、合わせて3成分系の組成物を説明する。

#### 発明の詳細な説明

本発明で用いる(a)成分のポリカーボネート系樹脂は、2価フェノールとカーボネート前駆体とを、周知の溶液法又は熔融法により反応させて得ることができる。

2価フェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等から選ばれる1種以上を挙げることができる。これ

らの中でもビス（４－ヒドロキシフェニル）アルカン系のものが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

カーボネート前駆体は、ジフェニルカーボネート等のジアリルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ホスゲン等のカルボニルハライド、２価フェノールのジハロホルメート等のハロホルメート等から選ばれる１種以上を挙げることができる。

（a）成分のポリカーボネート系樹脂の数平均分子量は特に限定されるものではないが、組成物から得られる成形体に実用上要求される機械的強度を付与するためには、約１７０００～３２０００の範囲が好ましい。

本発明で用いる（b）成分のスチレン系樹脂は、（b－１）ゴムを含まないゴム未変性スチレン系樹脂及び（b－２）ゴム変性スチレン系樹脂のいずれでもよい。

（b－１）成分は、芳香族ビニル単量体から選ばれる１種以上の単独重合体又は共重合体、芳香族ビニル単量体及びそれと共重合可能な非スチレン系ビニル単量体との共重合体を挙げることができる。

芳香族ビニル単量体は、スチレン、アルキル置換スチレン、（例えば、*o*－メチルスチレン、*p*－メチルスチレン、*m*－メチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、*p*－tert－ブチルスチレン）、 $\alpha$ －アルキル置換スチレン（例えば、 $\alpha$ －メチルスチレン、 $\alpha$ －メチル－*p*－メチルスチレン）等のスチレン系単量体を挙げることができる。これらの中でも、スチレン、*p*－メチルスチレン、 $\alpha$ －メチルスチレンが好ましく、特にスチレン、 $\alpha$ －メチルスチレンが好ましい。

芳香族ビニル単量体と共重合可能な非スチレン系ビニル単量体は、シアン化ビニル単量体（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル）、（メタ）アクリル系単量体（例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等の炭素数１～１０のアルキル（メタ）アクリレート、２－ヒドロ

キシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸)、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等を挙げることができる。これらの中でも、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、炭素数1~4の(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、N-置換マレイミドが好ましく、特にアクリロニトリル、メタクリル酸メチルが好ましい。

(b-1) 成分が共重合体の場合における各単量体の配合割合の例としては、芳香族ビニル単量体が50~90重量%、好ましくは55~85重量%、より好ましくは60~80重量%、シアン化ビニル単量体が10~40重量%、好ましくは15~30重量%、より好ましくは20~30重量%、(メタ)アクリル酸系単量体等の他の単量体が0~40重量%、好ましくは0~30重量%、より好ましくは0~20重量%を挙げることができる。

(b-2) 成分は、ゴム成分とスチレン系樹脂との混合物及びゴム成分とスチレン系樹脂とのグラフト共重合体のいずれでもよい。

ゴム成分は、ブタジエンゴム、ブタジエン-イソプレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレンゴム、EPDM(エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム)、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のスチレン系単位を含まない非スチレン系ゴム状重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体等のスチレン単位を含むスチレン系ゴム状重合体から選ばれる1種以上を挙げることができる。これらの中でも、ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレンゴム、EPDM、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体が好ましく、特にブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。

ゴム成分は、ガラス転移温度( $T_g$ )が、好ましくは0℃以下、より好まし

くは $-150\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-100\sim -10^{\circ}\text{C}$ である。 $T_g$ が $0^{\circ}\text{C}$ 以下であると成形体の耐衝撃強度の低下が防止できる。

ゴム成分の平均粒子径は、好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.05$ 以上であると成形体の耐衝撃強度の低下が防止され、 $5\mu\text{m}$ 以下であると成形体の光沢や表面外観の低下が防止される。なお、このような平均粒子径のゴム成分は、粒度分布において、2又は3以上のピークを有するもの、例えば2つの異なる範囲の平均粒子径をもつ2つのゴム粒子群を用いることができる。

スチレン系樹脂は、上記した(b-1)成分と同じ単量体からなるものを用いることができる。

ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム成分とスチレン系樹脂成分との割合(ゴム成分/スチレン系樹脂成分;重量比)は、耐衝撃性を高めるため、好ましくは $5\sim 65/35\sim 95$ 、より好ましくは $10\sim 60/40\sim 90$ 、さらに好ましくは $10/65\sim 35\sim 90$ 、特に好ましくは $15\sim 50/50\sim 80$ である。

ゴム変性スチレン系樹脂は、ポリブタジエンにスチレンが共重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンが共重合したABS樹脂、アクリルゴムにアクリロニトリルとスチレンが重合したAAS樹脂、塩素化ポリエチレンにアクリロニトリルとスチレンが共重合したACS樹脂、EPDMにアクリロニトリルとスチレンが共重合したAES樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体にアクリロニトリルとスチレンが共重合したターポリマー、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが共重合したMBS樹脂等を用いることができる。

(b)成分は、(b-2)成分単独又は(b-1)成分と(b-2)成分の混合物が好ましい。

(b)成分を混合物とする場合の(b-1)成分と(b-2)成分の混合割



合（重量比）は、成形体の耐衝撃強度を高めるため、好ましくは0～75／25～100、より好ましくは0～60／40～100、さらに好ましくは0～50／50～100、特に好ましくは10～40／60～90である。

また、（b）成分を（b-1）成分と（b-2）成分の混合物とする場合のゴム成分の含有量は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。1重量%以上であると耐衝撃強度の低下が防止され、50重量%以下であると熔融流動性の低下が防止され、成形過程でゲル化や着色劣化が防止される。

（a）成分と（b）成分の含有量は、（a）成分が30～95重量%、好ましくは50～90重量%、より好ましくは60～80重量%であり、（b）成分が5～70重量%、好ましくは10～50重量%、より好ましくは20～40重量%である。（a）成分が30重量%以上であると熱変形温度の低下が防止され、95重量%以下であると成形加工性の低下が防止される。

本発明で用いる（c）成分の有機燐化合物は、難燃性及び耐衝撃強度を高めるため、燐原子に結合するエステル性酸素原子を1つ以上有するものが好ましい。

（c）成分は、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（o-フェニルフェニル）ホスフェート、トリス（p-フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、o-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ（2-エチルヘキシル）ホスフ

エート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等の正燐酸エステル及びこれらの縮合物から選ばれる1種以上を挙げることができ、これらの中でもトリフェニルホスフェートが好ましい。

また(c)成分は、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、ジブチルヒドロジェンホスファイト等の亜燐酸エステル及びこれらの縮合物、さらに、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等から選ばれる1種以上を挙げることができる。

(c)成分の含有量は、(a)及び(b)成分の合計量100重量部に対して、1~40重量部、好ましくは5~20重量部である。1重量部以上であると十分な難燃効果が得られ、40重量部以下であると機械的特性を低下させることがない。

また、3成分系の組成物における有機燐化合物の含有量は、前記と同様の理由で、ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、1~40重量部、好ましくは5~20重量部である。

本発明で用いる(d)成分のフルオロエチレン系重合体は、下記の(i)~(iv)から選ばれる要件を1以上でより多く有しているものが好ましい。

(i) 数平均分子量が10,000以上で、ガラス転移温度が-30℃以上、好ましくは100℃以上のもの。

(ii) フッ素の含有量が65~76重量%、好ましくは70~76重量%のもの。

(iii) 平均粒径が0.05~1000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.08~20  $\mu\text{m}$ のもの。

(iv) 密度が  $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$  のもの。

このような (d) 成分は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

(d) 成分の含有量は、(a) 及び (b) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.05～5 重量部、好ましくは 0.1～1 重量部である。(d) 成分の含有量が前記範囲内であると、(c) 成分の添加に伴う樹脂の可塑化によるドリッピングが防止され、成形体の機械的特性も損なわれない。

本発明で用いる (e) 成分のタルクは、主成分の珪酸と酸化マグネシウムの他に、微量の酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化鉄を含むものであってもよい。(e) 成分は、平均粒子径が  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  のものが好ましい。

(e) 成分の含有量は、(a) 及び (b) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.1～5 重量部、好ましくは 0.5～2 重量部である。0.1 重量部以上であると成形体の耐加水分解性及び難燃性を改善することができ、5 重量部以下であると成形体の機械的特性も損なわれない。

また、3 成分系の組成物におけるタルクの含有量は、前記と同様の理由で、ポリカーボネート系樹脂 100 重量部に対して、0.1～5 重量部、好ましくは 0.5～2 重量部である。

本発明で用いる (f) 成分の衝撃改良剤は、(a) 及び (b) 成分の相溶化剤として作用する成分であり、下記の (f-1)～(f-4) から選ばれる 1 種以上を挙げることができる。

(f-1)：芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体又はその水素添加物。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1,

1-ジフェニルスチレン等から選ばれる1種以上を挙げることができ、これらの中でもスチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン等から選ばれる1種以上を挙げることができ、これらの中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。

このような(f-1)成分としては、SBS(スチレン-ブタジエンブロック共重合体)等を挙げることができる。

(f-2): 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体のエポキシ化合物又はその水素添加物。

芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物としては、(f-1)成分と同様のものを挙げることができる。

このような(f-2)成分としては、ESBS(エポキシ化スチレン-ブタジエンブロック共重合体)等を挙げることができる。

(f-3): 芳香族ビニル化合物と前記化合物と共重合可能なモノマーとの共重合体。

芳香族ビニル化合物としては、(f-1)成分と同様のものを挙げることができる。共重合可能なモノマーとしては、メチル、エチル、ブチル等の(メタ)アクリル酸(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)アルキルエステル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸等の $\alpha$ 又は $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和多価カルボン酸又はその無水物、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の重合性イミド等から選ばれる1種以上を挙げることができる。

このような(f-3)成分としては、MAS(メチルメタクリレートとスチレンの共重合体)等を挙げることができる。

さらに (f-3) 成分は、前記の芳香族ビニル化合物の重合体と (メタ) アクリル酸エステルなどの共単量体の重合体との共重合体からなるグラフト共重合樹脂である。

(f-3) 成分中のグラフト共重合樹脂中の (メタ) アクリル酸エステル系共重合体成分の含有量は、原料単量体基準で好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 30 重量%以下である。

(f-4) : ガラス転移点が  $-30^{\circ}\text{C}$  以下のゴム状重合体を幹ポリマーとし、それに芳香族ビニル化合物及び前記化合物と共重合可能なモノマーとがグラフト重合したグラフト共重合体。

ガラス転移点が  $-30^{\circ}\text{C}$  以下のゴム状重合体としては、ジエン系ゴム (低シス型又は高シス型ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等)、エチレン-酢酸ビニルゴム、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム等から選ばれる 1 種以上を挙げることができる。芳香族ビニル化合物及び前記化合物と共重合可能なモノマーとしては、(f-3) 成分と同様のものを挙げることができる。

このような (f-4) 成分としては、MBS (メチルメタクリレート、スチレン及びブタジエンのグラフト共重合体) 等を挙げることができる。

(f) 成分の含有量は、(a) 及び (b) 成分の合計量 100 重量部に対して、0.1~20 重量部、好ましくは 1~5 重量部である。(f) 成分が 0.1 重量部以上であると耐衝撃性が高められ、20 重量%以下であると難燃性や機械的特性の低下が防止される。

本発明で用いる (g) 成分のポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独重合体及び共重合体のいずれでもよい。

単独重合体は、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ (2-エチル-6-n-

プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン) エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン) エーテル等を挙げることができ、これらの中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルが好ましい。

共重合体は、フェニレンエーテル構造を主構造単位とするもので、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールとo-クレゾールの共重合体、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールの共重合体等を挙げることができる。

(g) 成分の含有量は、(a) 及び(b) 成分の合計量100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。

(g) 成分が0.1重量部以上であると面衝撃強度が高められ、20重量部以下であると耐衝撃強度の低下が防止される。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに、流動性改善剤、例えば芳香族ビニル単量体(スチレン等)と(メタ)アクリル酸エステル単量体((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアクリル酸(C1-8)アルキルエステル等)との共重合体、脂肪族炭化水素類(流動パラフィン、パラフィン、ミクロクリスタリンワックス、ポリオレフィンワックス及びこれらの部分酸化物)、高級脂肪酸(カプロン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸)、高級脂肪酸エステル(ステアリン酸トリグリセリド等)、高級アルコール(ステアリルアルコール等)を配合することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤等)、補強剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、充填

剤、色相改良剤、着色剤、可塑剤等を配合することができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形体（1号形試験片（JIS-K7113））を40℃、90％RHの雰囲気中に1000時間放置した後の（a）成分であるポリカーボネート樹脂の下記式で求められる数平均分子量（Mn）の減少率が、好ましくは0～20％、より好ましくは0～10％である。

$$\text{Mn 減少率 (\%)} = (\text{スチーム暴露前のMn} - \text{スチーム暴露後のMn} / \text{スチーム暴露前のMn}) \times 100$$

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、OA機器、通信機器、家電製品用ハウジング、シャーシ、その他の部材、自動車用部材等に適用することができる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、表1及び2の評価方法は下記のとおりである。

##### （1）耐衝撃強度（kg・cm/cm, J/m）

ノッチ付きのアイゾット衝撃強度を尺度とし、厚み1/4インチの試験片で評価した。

##### （2）耐加水分解性

①1号形試験片（JIS-K7113）を40℃、90％RHの雰囲気下に1000時間放置後、下記の条件でポリカーボネート系樹脂の数平均分子量（Mn）を測定し、Mn減少率を求めた。

##### （分子量測定条件）

機器：東ソー（株）製 GPC8000型

カラム：東ソー（株）製 K-802、804、806

溶媒：クロロホルム

温度：40℃

流速：0.8 ml/min

②厚み1/4インチの試験片（ノッチ付き）を40℃、90%RHの雰囲気下に1000時間放置後、アイゾット衝撃強度を測定して評価した。

（3）面衝撃強度（落錘衝撃強度，kgf・cm，J）

荷重4kg、ポンチ径20Rの治具を使用し、厚み2mmの平板試験片で評価した。

（4）熱変形温度（荷重たわみ温度）

厚み1/4インチの試験片に荷重18.56kg/cm<sup>2</sup>を作用させて評価した。

（5）難燃性（UL94）

米国UL規格のUL94に規定されている垂直燃焼性試験（94V-0）に準拠し、厚み1/16インチの試験片（バーサンプル）で評価した。

表1及び2に示す各成分の詳細は下記のとおりである。

（a）ポリカーボネート系樹脂

PC：ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂（出光石油化学（株）製，タフロンFN1900A，数平均分子量20,000）

（b）スチレン系樹脂

ゴム変性スチレン系樹脂1：ダイセル化学工業（株）製，ダイセルスチロールR69

ゴム変性スチレン系樹脂2：ダイセル化学工業（株）製，セビアンV-520

（c）有機燐化合物

TPP：トリフェニルホスフェート（大八化学工業社製）

CR733S（縮合燐酸エステル，大八化学工業社製）

PX-200（縮合燐酸エステル，大八化学工業社製）

（d）フルオロエチレン系重合体

PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（三井デュポンフロロケミカル（株）



製、テフロン6-J)

(e) タルク (林化成 (株) 製, ミクロンホワイト5000S)

(f) 衝撃改良剤

(f-2) : エポキシ化ブロック共重合体 (ダイセル化学工業 (株) 製, エポフレンドA1020)

(f-3)

MAS-1 : セビアン MAS10 (ダイセル化学 (株) 製, メチルメタクリレート/スチレン=20/80)

MAS-2 : セビアン MAS30 (ダイセル化学 (株) 製, メチルメタクリレート/スチレン=60/40)

(f-4) : メチルメタクリレート、スチレンとブタジエンのグラフト共重合体 (日本合成ゴム (株) 製, MBS 68K1F)

(g) ポリフェニレンエーテル系樹脂

PPE : ポリフェニレンエーテル (GE Speciality Chem. Inc. ; BLENDX HPP820)。

実施例1~15、比較例1~6

表1及び2に示す各成分をタンブラーブレンダーで混合後、押出機で熔融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。なお、(a)、(b)は重量%、他は(a)及び(b)に対する重量部表示。次に、射出成形機(シリンダー温度250℃、金型温度60℃)で試験片を作成し、各項目を測定評価した。結果を表1及び2に示す。

耐衝撃強度と耐加水分解性の比較から明らかとおり、タルクを適量含む実施例1~15の組成物から得られた成形体は、40℃、90%RHの雰囲気下に1000時間放置後においても分子量の低下が非常に小さく、アイゾット衝撃強度の低下も殆どなかった。これに対してタルクを含まない比較例1~6の組成物から得られた成形体は、分子量及びアイゾット衝撃強度の低下が著しく、

商品としては不良となった。

また、実施例 1 ～ 15 の組成物は、比較例 1 ～ 6 に比べて有機燐化合物の使用量を減少させたために熱変形温度が低下せず、さらに難燃性も低下しなかった。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐加水分解性が優れており、さらに難燃性が優れ、熱変形温度も高い。

表 1

	実 施 例										比 較 例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
(a) PC	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(b) ゴム系性スチレン系樹脂 1	20	20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
ゴム系性スチレン系樹脂 2			20													20
(c) TPP	9	9	8			9	9	8	9	9	9	13				8
CR733S				11									11		14	
PX-200					13									13		
(d) PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(e) タルク	1	2	1	2	2	2	2	2	2	2						
(f) (f-2)						2										
(f) (f-4)							2									
(g) PPE								1								
7リットル衝撃強度(kg・cm/cm)	12	10	31	9	8	21	19	10	13	9	10	10	10	10	7	35
耐加水 スチレン暴露後のMn	19000	19000	19000	18500	19500	19000	19000	19000	16500	15000	14000	16000	16000	14000	14000	16000
分解性 Mn減少率(%)	5	5	5	7.5	2.5	5	5	5	17.5	25	30	20	20	30	20	20
落離衝撃強度(kgf・cm)	150	140	280	110	110	230	210	300	140	110	120	110	110	90	290	290
熱変形温度(°C)	92	92	95	94	95	91	91	94	91	78	93	95	95	83	95	95
難燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	V-0	規格外	V-0	規格外	V-0	規格外	規格外

表 2

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15			
(a)	PC	80	80	80	80	80	80	80			
(b)	ゴム変性スチレン系樹脂-1	20	20	20							
	ゴム変性スチレン系樹脂-2				20	20	20	20			
(c)	TPP	9	9	9	9	9	9	9			
(d)	PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
(f-3)	MAS-1	1		2		1					
	MAS-2		1				1				
(f-4)	MBS	1	1		2	1	1				
(e)	タルク	2	2	2	2	2	2	2			
	アイゾット衝撃強度 (J/m)	392	294	147	343	490	392	343			
	アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)	40	30	15	35	50	40	35			
耐加水 分解性	スチーム暴露後のMn	19000	19000	19000	18500	18500	18500	18500			
	Mn減少率 (%)	5	5	5	7.5	7.5	7.5	7.5			
	落錘衝撃強度 (2mm厚) (J)	25.5	22.4	18.4	28.6	31.6	30.6	27.6			
	落錘衝撃強度 (2mm厚) (kgf·cm)	250	220	180	280	310	300	270			
	熱変形温度 (°C)	89	90	89	96	95	95	94			
	難燃性 (UL 94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0			

## 請求の範囲

1. (a) ポリカーボネート樹脂 100 重量部、(c) 有機燐化合物 1～40 重量部と(e) タルク 0.1～5 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物。
2. (a) ポリカーボネート樹脂 30～95 重量%及び(b) スチレン樹脂 5～70 重量%の混合物 100 重量部、(c) 有機燐化合物 1～40 重量部と(e) タルク 0.1～5 重量部を含有し、さらに(d) フルオロエチレン重合体 0.05～5 重量部含有する請求項 1 に記載した組成物。
3. さらに(f) 衝撃改良剤 0.1～2.0 重量部を含有する請求項 2 記載の組成物。
4. (f) 衝撃改良剤が下記の(f-1)～(f-4)から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 3 記載の組成物。
  - (f-1) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体又はその共重合体の水素添加物。
  - (f-2) 芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体のエポキシ化合物又はそのエポキシ化合物の水素添加物。
  - (f-3) 芳香族ビニル化合物と、その芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとの共重合体。
  - (f-4) ガラス転移点が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下のゴム状重合体を幹ポリマーとし、それに芳香族ビニル化合物及びその芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーとがグラフト重合したグラフト共重合体。
5. (f) 衝撃改良剤が(f-3)及び(f-4)を含み、その芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーが(メタ)アクリル酸エステルモノマーであり、かつ、(f-3)がグラフト共重合体である請求項 4 記載の組成物。
6. (f-3)は芳香族ビニル化合物と(メタ)アクリル酸エステルモノマーのグラフト共重合体であり、(メタ)アクリル酸エステルモノマーの含有

量が原料単量体基準で50重量%以下である請求項5記載の組成物。

7. さらに(g)ポリフェニレンエーテル樹脂0.1～20重量部を含有する請求項2、3及び4のいずれかに記載した組成物。

8. 成形体の耐加水分解性が優れた請求項1～7のいずれかに記載した組成物。

9. 成形体を40℃、90%RHの雰囲気中に1000時間放置した後の(a)成分の数平均分子量の減少率が0～20%である請求項8に記載した組成物。

10. (f-3)がメチルメタクリレートとスチレンの共重合体であり、(f-4)がメチルメタクリレート、スチレン及びブタジエンのグラフト共重合体である請求項5又は6に記載した組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00417

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/34, C08K5/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-103952, A (Idemitsu Petrochem Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims (Family: none)	1-4, 8, 9
EX	JP, 2000-72962, A (Teijin Chem. Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; Columns 39, 46 (Family: none)	1-4, 7-9
EX	EP, 980896, A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 23 February, 2000 (23.02.00), Claims; Par. Nos. 20, 21, 22, 23, 32, 45 (Family: none)	1-6, 8-10
EX	JP, 11-246721, A (Mitsubishi Eng. Plast. K.K.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims; Column 59 (Family: none)	1-4, 7-9
EX	JP, 11-199768, A (Kobe Steel, Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims (Family: none)	1-4, 8, 9
X	JP, 9-279006, A (Teijin Chem. Ltd.),	1-4, 8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2000 (19.04.00)Date of mailing of the international search report  
02 May, 2000 (02.05.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00417

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Columns 15, 19 (Family: none)	
X	JP, 7-316411, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims (Family: none)	1-4, 8, 9
A	EP, 483628, A2 (BASF Aktiengesellschaft), 19 October, 1991 (19.10.91), Claims & DE, 4100192, A & DE, 4115607, A	1-6, 8-10
A	JP, 48-43449, A (Teijin Limited), 23 June, 1973 (23.06.73), comparison example h (Family: none)	10



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00417

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/34, C08K5/52

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-103952, A (出光石油化学株式会社) 1 1. 4月. 2000 (11. 04. 00), 特許請求の範囲 (ファミ リリーなし)	1-4, 8, 9
EX	JP, 2000-72962, A (帝人化成株式会社) 7. 3月. 2000 (07. 03. 00), 特許請求の範囲, 第39欄, 第4 6欄 (ファミリリーなし)	1-4, 7- 9
EX	EP, 980896, A1 (IDEMITSU PETROCHE MICAL CO., LTD.) 23. 2月. 2000 (23. 0	1-6, 8- 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 00

国際調査報告の発送日

02.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油科 壮一

4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	2. 2000) 特許請求の範囲, 第20欄, 第21欄, 第22欄, 第23欄, 第32欄, 第45欄 (ファミリーなし)	
EX	JP, 11-246721, A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 特許請求の範囲, 第59欄 (ファミリーなし)	1-4, 7-9
EX	JP, 11-199768, A (株式会社神戸製鋼所) 27. 7月. 1999 (27. 07. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9
X	JP, 9-279006, A (帝人化成株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲, 第15欄, 第19欄 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9
X	JP, 7-316411, A (三菱化学株式会社) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9
A	EP, 483628, A2 (BASF Aktiengesellschaft) 19. 10月. 1991 (19. 10. 91) 特許請求の範囲 &DE, 4100192, A &DE, 4115607, A	1-6, 8-10
A	JP, 48-43449, A (帝人株式会社) 23. 6月. 1973 (23. 06. 73) 比較例h (ファミリーなし)	10